

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 61-232217
 (43)Date of publication of application : 16.10.1986

(51)Int.Cl.

CO1G 23/00
 CO1G 25/00
 CO1G 45/00
 CO1G 53/00
 // CO4B 35/49

(21)Application number : 60-073716

(71)Applicant : NATL INST FOR RES IN INORG MATER
 NIPPON SODA CO LTD

(22)Date of filing : 08.04.1985

(72)Inventor : SHIRASAKI SHINICHI
 GONDAIRA HIDEAKI
 YOSHIMOTO TETSUO
 KATO ISHIO

(54) PRODUCTION OF LOW-TEMPERATURE SINTERABLE POWDERY RAW MATERIAL FOR PRODUCING DIELECTRIC CERAMIC

(57)Abstract:

PURPOSE: To produce a powdery raw material sinterable at a low temperature, composed of a lead-containing perovskite-type compound oxide and suitable for the production of a dielectric ceramic, by calcining an oxide of one or more kinds of metals such as Ti, Zr, etc., mixing the obtained calcined powder with Pb₃O₄ and calcining the mixture.

CONSTITUTION: The objective powder can be produced by (1) calcining an oxide or thermally decomposable compound of one or more metals selected from Ti, Zr, Nb, Ta, Mg, Ni, Zn and Mn or their mixture at 400W1,100° C and (2) mixing the powder produced by the above calcination with Pb₃O₄ and calcining the mixture at 400W1,000° C. The thermally decomposable compound of TiWMn is preferably the hydroxide, carbonate or carboxylic acid salt of the metal.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C) 1998,2003 Japan Patent Office

⑧ 公開特許公報 (A) 昭61-232217

⑨ Int.CI.

C 01 G 23/00
25/00
45/00
53/00
// C 04 B 35/49

識別記号

序内整理番号

⑩ 公開 昭和61年(1986)10月16日

7202-4G
7202-4G
7202-4G
7202-4G
7412-4G

審査請求 未請求 発明の数 1 (全7頁)

⑪ 発明の名称 誘電体磁器製造用の低温焼結性原料粉末の製造方法

⑫ 特願 昭60-73716

⑬ 出願 昭60(1985)4月8日

⑭ 発明者 白崎 信一 茨城県新治郡桜村倉掛竹園3丁目610-201
⑮ 発明者 横平 英昭 神奈川県中郡大磯町高麗2-6-23
⑯ 発明者 吉本 哲夫 小田原市小八幡2-20-13
⑰ 発明者 加藤 石生 神奈川県中郡二宮町山西1438-15
⑱ 出願人 科学技術庁 無機材質
研究所長
⑲ 出願人 日本曹達株式会社 東京都千代田区大手町2丁目2番1号
⑳ 代理人 井理士 伊藤 晴之 外1名

明細書

1 発明の名称

誘電体磁器製造用の低温焼結性原料粉末の

製造方法

2 特許請求の範囲

(1) Ti, Zr, Nb, Ta, Hf, Ni, Zn および Mn よりなる群から選ばれた 1 種または 2 種以上を金属種とする酸化物もしくは熱分解性化合物またはそれらの混合物を 400 ~ 1100°C の温度下において仮焼し、得られた粉末と四三酸化鉛 (Pb₃O₄) を混和し、該混合物を 400 ~ 1000°C の温度下において板焼することを特徴とする組合せペロブスカイト型複合酸化物からなる誘電体磁器製造用の低温焼結性原料粉末の製造方法

(2) Ti, Zr, Nb, Ta, Hf, Ni, Zn または Mn を金属種とする熱分解性化合物が該金属の水酸化物、炭酸塩またはカルボン酸塩である特許請求の範囲第(1)項記載の製造方法

(3) Ti, Zr, Nb, Ta, Hf, Ni, Zn および Mn よりなる群から選ばれた 2 種以上を金属種とする熱分解性化

合物が、共沈水酸化物または共沈シュウ酸塩である特許請求の範囲第(1)項記載の製造方法

3 発明の詳細な説明

(産業上の利用分野)

本発明は誘電体磁器製造用の原料粉末の製造方法に係り、さらに詳しくは、一般式: A₂BO₅ で表されるペロブスカイト型複合酸化物からなる誘電体磁器において、前記一般式中の A (以下「A サイト元素」と称す。) が Pb であり、B (以下「B サイト元素」と称す。) が Ti, Zr, Hf, Ni, Zn, Nb, Ta 等である組合せペロブスカイト型複合酸化物たとえばチタン酸鉛 (以下「P-T」) と記す。) チタンジルコン酸鉛 (以下「P-Z-T」) と称す。), P-T または P-Z-T にさらに第 2 成分、第 3 成分を添加固化した複合酸化物などからなる誘電体磁器製造用に適した低温焼結性の原料粉末の製造方法に関する。

P-T, P-Z-T などの誘電体磁器は、その諸特性を利用して高周波フィルター、音響機器用トランジスター、超音波発生素子、圧電素子等の電

子素子に広く採用されており、近年、高比誘電率系のコンデンサーにも採用され始めている。さらに、その特性のより有効な利用手段として積層型電子への応用が注目されている。

本発明の方法で製造される原料粉末は、低温焼結性に優れるため従来の各種電子の製造に適用できるばかりでなく、内部電極を有する積層型電子の製造用として期待できる。

(従来の技術)

一般式: ABO_3 、で表されるペロブスカイト型複合酸化物の焼結体からなる誘電体磁器の組成およびその諸特性について非常に多くの提案がある。これらの誘電体磁器は、その前駆体であるAサイト元素とBサイト元素の化学量論比のコントロールされた原料粉末を加圧成形し、焼結することにより製造され、その特性は原料粉末の特性により大きく左右される。そのため、原料粉末の製造方法にも数多くの提案があり、それらは下記の如く大別できる。

(i) 酸化物固相法

方法が日本化学会誌 No.5 717-721(1976)に報告されている。

Aサイト元素がPbである場合において、原料として、酸化鉛(PbO)及び四三酸化鉛(Pb_2O_3)双方の鉛酸化物を使用し得ることが多くの提案に見られるが、 Pb_2O_3 を使用した具体例およびその効果については、いずれの文献にも記載されていない。

(発明が解決しようとする問題)

酸化物固相法は種々の組成の原料粉末を安価に製造し得る方法であり、工業的に広く採用されている方法であるが、得られる原料粉末は粒径が大きく、また、粒度分布幅が広く、さらに粒子形状がバラバラであるため、磁器製造時の成形性および焼結性が悪く高密度の磁器が得られ難い。

共沈法は、粒子形状および粒径の揃った原料粉末を比較的容易に製造し得る方法であり、工業的にも広く採用されている。しかしながら、該方法においては、金属元素の種類によってその水酸化物の溶解度を異にするため、化学量論的な組成のコントロールされた共沈水酸化物を種々の組成

Aサイト元素およびBサイト元素の酸化物、炭酸塩等を固相で混合し、板焼して原料粉末とする方法 (Ceramics International vol.7 No.3 87-89 (1981) 参照)

(ii) 共沈法

Aサイト元素およびBサイト元素の水可溶性塩のそれを含有する混合水溶液のPHを調節して、それぞれの水酸化物を共沈させ、該共沈水酸化物を板焼して原料粉末とする方法 (Material Research Bull. vol.17 101-104 (1982) 参照)

(iii) 有機金属法

Aサイト元素およびBサイト元素のアルコキシF類のそれを含有する混合有機溶剤溶液を熱分解するもしくは、該溶液を加水分解して生成する水酸化物を板焼して原料粉末を製造する方法 (Ceramic Bull. No.4 591- (1984) 参照)

(iv) 組合せ方法

組合せ方法として、Ti化合物とZr化合物の混合溶液からTiとZrとを酸化物の型で共沈させ、該沈殿物とPbOを乾式混合し焼成して原料粉末とする

について生成せざることが困難である。したがって、製造可能な原料粉末の組成が限定される。

有機金属法は、粒径が小さく、粒子形状の揃った。かつ、化学量論的な組成のコントロールされた比較的高焼結性の原料粉末を製造し得る方法であり、基盤磁器の磁器を製造するために実験室において広く採用されている。しかしながら、原料の金属アルコキシドが極めて高価であり、また、金属によっては、有機溶剤可溶性のアルコキシドの合成が不可能なものもあり、工業的に採用するには問題がある。

組合せ方法は、前記方法のかかえる諸課題を補う方法であり、前記文献にも記載される如く、優れた特性を有する磁器が製造できる。

以上に述べた如く、公知の技術はそれぞれ特徴を有しているが、これらの原料粉末を成形し焼結する際の焼結温度が高く、組合せ方法においてもP-Z-T系で1100°Cを要し、他の方法によるさらに複雑な組成の系においては、通常1200°C以上を要する。焼結温度が高いことは、Aサイト元素がPb

の場合、Bサイト元素の酸化物に比較してPbOの蒸気圧が高いため、焼結時にPbとBサイト元素との化学量論比が変化し、焼結体すなわち磁器中のPb/Bサイト元素比のコントロールが極めて困難である。したがって、目的とする諸特性にバラツキのない誘電体磁器を製造することが困難である。また、各種素子を製造する場合、電極材料として、高価な耐熱性の特殊金属を使用することが要求される。特に粗層型素子においては内部電極コストが大きな問題となっており、低温焼結性の原料粉末が望まれている。

本発明は、鉛含有ペロブスカイト型複合酸化物からなる誘電体磁器の製造に適した、特に、低温焼結性の原料粉末の製造方法を提供することをその目的とする。

〔困った点を解決するための手段〕

本発明は、Ti, Zr, Nb, Ta, Mg, Ni, ZnおよびMnよりなる群から選ばれた1種または2種以上を金属種とする酸化物もしくは熱分解性化合物またはそれらの混合物を400~1000°Cの温度下で仮焼し、得

られた粉末と、四三酸化鉛(Pb_3O_4)とを混合し、該混合物を400~1000°Cの温度下において仮焼することを特徴とする鉛含有ペロブスカイト型複酸化物からなる誘電体磁器製造用の低温焼結性原料粉末の製造方法である。

本発明において、誘電体磁器は、下記一般式

ABO

ANSWER BOOK (I)

A が Pb であり、B が下記一般式 (II)

$$M_2 \left(\theta^* \right) \leq \theta^* \leq M_1 \left(\theta^* \right) \quad (1-2) \quad \text{--- (II)}$$

(ここに、Mは、Tiおよび/またはZr、

M' は、 Mg, Ni, Zn および Mn の群から選ぶ。

1種または2種以上

M⁺ は、Hb および／または IgA、および

で変される鉛含有ペロブスカイト型複合酸化物であり、これらに各種金属酸化物を添加配合したものも含まれる。

具体的には、下記一般式 (1)

BIBLIOGRAPHY

直角きね毛 P.T. 下記二種式 (2)

Ph3i-ZnCl₂-9i (2)

(これは F : $0 \leq a \leq 1$ である。)

アーキテクチャ PZT: 下記一般式 (3)

$Pb(Ti_{1-x}Zr_x) = (Mg_{1/2}Nb_{1/2})_{1-x} \cdot 0_2$ ---
 (ここに a は前記と同じ意味を表し, $0 < x < 1$ である.)

で表される第3成分を添加固溶したPZT(以下、この系を「PZ-Pt-PMN」と称す。)およびこれらの混合物の固溶体、ならびに、これらに各種金属酸化物を添加配合したものが挙げられる。本発明の前記組合せはロブスクタイト型酸化物からなる純電気体磁器製造用の原料粉末の製造方法において、Aサイト元素のPb原料としてPb₂O₃を使用する。

一方、Bサイト元素原料として、Ti,Zr,Nb,Ta, Mg,Ni,ZnまたはMoを金属種とする酸化物および水酸化物、炭酸塩、カルボン酸等の板塗により熱分解し酸化物を生成する熱分解性化合物を使用する。

また、Bサイト元素が複数からなる場合には当該金属を金属種とする複数可溶性化合物の溶液には溶解剤を添加して共沈させた沈殿物を使用することができる。共沈させた沈殿物として、当該金属を金属種とする化合物の混合水溶液または酸性水溶液に、アンモニア等のアルカリを沈殿剤として添加し沈殿させた共沈水酸化物および、それらの混合水溶液にシュウ酸を沈殿剤として添加し沈殿させた共沈シュウ酸塩等が挙げられ。Ti, Zr, NbおよびTaについては共沈水酸化物が、Hf, Mn, ZnおよびNbについては共沈シュウ酸塩が好ましく使用できる。

本発明において、前記Bサイト元素原料の1種の単独または2種以上の混合物をあらかじめ400～1100℃の温度下において仮焼する。ついで、Aサイト元素原料のPb₂O₃と、仮焼したBサイト元素原料の粉末とを混合し、400～1000℃の温度下において仮焼することにより目的とする原料粉末を製造する。

且ウイト元素原料の板焼および Pb_3O_4 と板焼し

たBサイト元素原料粉末との混合物の仮焼は、該混合物がガス雰囲気下、通常、大気中において行う。 Pb_2O_3 と仮焼したBサイト元素原料との混合は、常法により行うことができるが、湿式ミルを使用し、湿式混合を行うことにより、均一な混合および原料の微粉砕を効率よく行うことができる。

前記方法で製造した原料粉末を、結合剤の存在下もしくは非存在下に常法により加圧成形した成形体を、 PbO または PbO と ZrO_2 との混合物の存在下もしくは非存在下、 $800 \sim 1250^\circ\text{C}$ 、好ましくは $900 \sim 1250^\circ\text{C}$ の温度下において焼結することにより、高焼結密度の誘電体磁器が得られる。

(作用)

本発明者等は、誘電体磁器製造用の原料粉末の低温焼結性に關し試験研究した結果、Aサイト元素が Pb の場合、 Pb 原料として Pb_2O_3 を使用した原料粉末を用い、 $800 \sim 1250^\circ\text{C}$ の比較的低温域で焼結して製造した磁器が極めて高い焼結密度を有し、高い比誘電率(ε)を示すことを見出し、本発明を完成した。

相などの結晶相を生成し得る温度であればよく、Bサイト元素原料として使用する化合物の種類により異なるが、 $400 \sim 1100^\circ\text{C}$ 、好ましくは $500 \sim 1000^\circ\text{C}$ である。

Pb_2O_3 と、仮焼したBサイト元素原料との混合物の仮焼温度は、Bサイト元素の構成成分により異なるが $400 \sim 1000^\circ\text{C}$ 、好ましくは $500 \sim 900^\circ\text{C}$ である。

鉛含有ペロブスカイト型複合酸化物からなる誘電体磁器は、PT、PZT等で代表されるが、実用的な多くの誘電体磁器は、Bサイト元素が複数であるPT、PZ(ジルコン酸鉛)、PZT等にさらに第2成分、第3成分を添加固溶した組成を有する。これら複数のBサイト元素からなるBサイト元素原料は、当該金属の酸化物、熱分解性化合物等を混合して使用してもよいが、当該金属の溶媒可溶性化合物の均一な混合溶液に沈殿剤を添加して共沈させた沈殿物を用いてもよい。特に、Bサイト元素の組成上の均一性から、共沈させた沈殿物が好ましく使用される。

本発明の方法で製造した原料粉末を使用して製造した誘電体磁器は、実施例に示す如く、PZT-Pt-PMN系について、焼結温度が 1150°C 以下の低温域においても、従来法で製造した原料粉末を使用し、 1250°C 以上の温度で焼結した磁器と同等もしくはそれ以上の焼結密度を有し、高い比誘電率(ε)を示す。

本発明においし、Bサイト原料のあらかじめの仮焼により、コロンバイト相などの結晶相が生成し、これらの結晶相と Pb_2O_3 との固相反応により、仮焼していないBサイト元素原料を用いた場合に生成するペリクロア相の生成が抑制されるため、良好なペロブスカイト相が生成するものと推定される。

Pb_2O_3 は、コロンバイト相などの結晶相にあるBサイト元素原料との固相反応において、ペロブスカイト相の生成に良好に作用するものと推定され、それらが相乗的に作用し、原料粉末の低温焼結性が達成されるものと推定される。

Bサイト元素原料の仮焼温度は、コロンバイト

【実施例】

本発明を、実施例によりさらに詳細に説明する。ただし、本発明の範囲は、下記実施例により何等限定されるものではない。

以下の実施例において、各原料の使用量は、純分量を示す。

実施例1 「PZT-PT-PMN系原料粉末の製造」

(試料1)

搅拌機および清下器を備えた1ℓフラスコに、 $Na(OOCCH_3)_2 \cdot 4H_2O$: 35.70g、水: 300mlおよびアセトン: 100mlを加えて溶解し均一な溶液を調製した。この溶液に無水硫酸: 16.3gを水: 75mlおよびアセトン: 25mlに溶解した溶液を室温下30分間で清下した後、室温下に1時間搅拌し反応を熟成した。反応により生成したNa硫酸を濾取し、 100°C の温度に5時間保持して乾燥した。

乾燥粉末中のNa含量を、強熱灰化試料の螢光X線分析により分析した結果、Na: 15.89 wt%であった。

別に、 $TiCl_3$:41.5g と $ZrOCl_3$: 68.0:23.2g をを
冷水:130g に溶解した溶液と、 Nb_2O_5 :26.6g を 20
% フッ酸水溶液:350g に溶解した溶液とを混合し、
メタノール:100ml を加えて均一溶液を作成した。
この溶液を 2000ml のテフロン製フラスコに入れ、
25% アンモニア水:380g とメタノール:180ml との
混合溶液を、室温下で 30 分間で溝下した。生成した
沈殿 (共沈水酸化物) をボリプロビレン製スッ
チエを用いて吸引過濾し、濾過ケーキを再度テフ
ロン製フラスコに戻し、水:500ml を加えて 1 時間
攪拌し、ケーキに付着したアンモニウム塩を溶解
し、ケーキを洗浄した。この懸濁液を前記スッ
チエを用いて吸引過濾し、再度ケーキを濾取した。
ケーキの洗浄操作をさらに 2 回繰り返し、最終の濾
過ケーキを 100°C の温度で 5 時間保持して乾燥し
た。乾燥粉末中の Ti 、 Zr および Nb 含量を強熱灰化
試料の蛍光 X 線分析により分析した結果、 Ti :15.6
wt %、 Zr :11.03wt % および Nb :27.73wt % であった。
先に得た Mg シュウ酸塩の乾燥粉末:12.8g と、 Ti 、 Zr
および Nb の共沈水酸化物の乾燥粉末:55.8g とを、

で処理し、試料 1 と同一の組成の原料粉末:128g
を得た。

(試料 3)

MgO :2.69g、 TiO_2 :11.66g、 ZrO_2 :6.65g および Nb_2O_5
:17.72g を、ボールミルを用い試料 1 と同様に混
合して乾燥した後、24 時間で混合粉砕した。この
粉砕粉末を、800°C × 2 時間の条件で乾燥し、B サイト元
素原料の粉砕粉末を得た。

粉砕粉末:38.70g および Pb_2O_3 :91.41g をボール
ミルに仕込み、以下試料 1 と同一の条件で処理し、
試料 1 と同一の組成の原料粉末:128g を得た。

(比較試料 1) : B サイト元素原料の粉砕をし

ない場合

MgO :2.69g、 TiO_2 :11.66g、 ZrO_2 :6.65g、 Nb_2O_5 :17.
72g および Pb_2O_3 :91.41g を、ボールミルに仕込み
、アセトン溶液中で 24 時間混合粉砕した後、溶液
を留去し乾燥した。この乾燥粉末を、800°C × 2
時間の条件で乾燥し、試料 1 と同一の組成の原料
粉末:126g を得た。

(比較試料 2) : A サイト元素原料が PbO の場合
試料 3 と同一の条件で製造した B サイト元素原

料をボールミルに仕込みアセトン溶液中で 24 時間混
合粉砕した後、アセトンを留去して乾燥し、B サイト
元素原料の混合粉末を得た。ついで、この混合
粉末を 800°C の温度で 2 時間保持して乾燥した。

前記で得た粉砕粉末:38.72g および Pb_2O_3 :91.4
1g をボールミルに仕込み、アセトン溶液中で 24 時
間混合粉砕した後、アセトンを留去して乾燥した。こ
の乾燥粉末を 800°C の温度で 2 時間保持して乾燥
し、下記組成の原料粉末:128g を得た。

0.135Pb₂ZrO₃-0.365PbTiO₃-0.5Pb(Mg_{1-x}Nb_x)O₃

(試料 2)

試料 1 と同一の条件で製造した Mg シュウ酸塩の
乾燥粉末:10.2g、 TiO_2 :11.66g、 ZrO_2 :6.65g および
 Nb_2O_5 :17.72g をボールミルを用いて試料 1 と同一
の条件で温式混合粉砕した後、溶液を留去し、乾
燥した B サイト元素原料の混合粉末を得た。この
混合粉末を 800°C × 2 時間の条件で乾燥し、粉
砕粉末を得た。

得られた粉砕粉末:38.91g および Pb_2O_3 :91.41g
をボールミルに仕込み、以下試料 1 と同一の条件

料の粉砕粉末:29g および PbO :66.96g をボールミル
に仕込み、以下試料 1 と同一の条件で処理し、試
料 1 と同一の組成の原料粉末:96g を得た。

(評価試験)

(A) 原料粉末の特性

実施例 1 で得た各原料粉末の粒度分布を、遠心
沈降式粒度分布測定機 (島津製作所製、S-A-C
P 型) を用いて測定した。

(A-1) 平均粒径: D_{av}

累積重量百分率が 50% を示す粒径: D_{50} を平均
粒径として第 1 表中に示す。

(A-2) 粒度分布: D_{90}/D_{10}

累積重量百分率が 90% を示す粒径: D_{90} を、
累積重量百分率が 10% を示す粒径: D_{10} で除し
た値: D_{90}/D_{10} を、粒度分布として第 1 表中に
示す。

(B) 誘電体坩埚の特性

実施例 1 で得た各原料粉末を使用して誘電体坩
埚を製造した。

原料粉末: 3 g を直徑 20mm の金型に入れ、2 Ton/

の圧力で加圧成形し、成形体を得た。この成形体を、マグネシアルツボに入れて蓋をし、さらに大きなアルミニアルツボに入れて蓋をし、焼成炉中において焼結し誘電体磁器を得た。

各試料について、マグネシアルツボ中に雰囲気調整用の PbO 粉末を同封し、1050°C, 1150°C および 1250°C の 3 水準の温度で焼結した。

電気特性測定用の電極として、得られた誘電体磁器の両面に Ag ベーストを焼付けた。

(B-1) 成形体密度

加圧成形体の寸法密度を測定した。測定結果を第 1 表中に示す。

(B-2) 焼結密度

誘電体磁器の焼結密度を水中置換法により測定した。特定結果を第 1 表中に示す。

(B-3) 誘電特性： ϵ および $\tan \delta$

LCZ メーター（横河ヒューレットパッカード型・4276A）を使用し、20°C・1 kHz の条件で比誘電率： ϵ および 誘電正接： $\tan \delta$ を測定した。測定結果を第 1 表中に示す。

(B-4) 庄電係数： K_p

100°C のシリコンオイル中で、40kV/cm の直流電界を 30 分間印加し、24 時間放置した後、日本電子材料工業会標準規格：E M A S - 6001 に基づいて共振反共振周波数を測定し、その測定値から K_p を算出した。 K_p の値を第 1 表に示す。

第 1 表

ペロブスカイト型複合酸化物組成	試料 No.	粉末特性		成形体密度 (g/cm ³)	誘電体磁器特性					備考
		平均粒径 (μm)	粒度分布 D_{50}/D_{10}		焼結温度 (°C)	焼結密度 (g/cm ³)	比誘電率 ϵ	誘電正接 $\tan \delta (0)$	庄電係数 K_p (%)	
		$D_{50}(\mu\text{m})$	D_{50}/D_{10}		1050	7.65	2.160	1.8	58.2	
0.135PZ-0.365PT-0.5PMN	1-1	1.01	8.6	4.86	1150	7.97	2.870	1.5	63.4	
	1-2				1250	7.95	3.340	1.1	64.8	
	1-3				1050	7.70	2.560	1.2	59.0	
	2-1	1.03	9.1	4.94	1150	7.99	3.010	1.5	64.9	
	2-2				1250	7.97	3.400	1.0	65.0	
	2-3				1050	7.72	2.050	0.9	57.5	
0.135PZ-0.365PT-0.5PMN	3-1	1.10	9.6	5.05	1150	7.95	2.970	1.2	60.8	
	3-2				1250	7.98	3.010	1.1	62.1	
	3-3				1050	(6.42)	—	—	—	吸水性()参考値
	比 1-1	1.43	12.5	5.11	1150	(7.21)	—	—	—	吸水性()参考値
	比 1-2				1250	(7.61)	2.580	1.4	56.7	
	比 1-3				1050	(6.03)	—	—	—	
0.135PZ-0.365PT-0.5PMN	比 2-1	1.12	9.4	5.01	1150	(7.10)	—	—	—	
	比 2-2				1250	(7.60)	2.200	1.9	60.5	
	比 2-3									

(発明の効果)

本発明の方法で製造した原料粉末は、低温焼結性が極めて優れている。

前記実施例の結果をまとめた第1表から明らかに、従来法で製造した原料粉末（比較試料）の加圧成形体は、1150℃以下の焼結温度では、吸水性のある誘電体磁器として実用的でない焼結体しか得られず、実用的な誘電体磁器は、焼結を1250℃の高温度で行わなければ製造できない。

本発明の方法で製造した原料粉末の加圧成形体は、1050℃の焼結温度で、従来法による原料粉末の加圧成形体の1250℃の焼結体と同等またはそれ以上の焼結密度を有する焼結体が得られ、焼結温度を上昇させることにより、さらに焼結密度の高い焼結体が得られる。実施例においては、PZ—PT—PMN系のみを例示したが、その他の組成の系においても同様の結果が得られることを確認している。また、これらの焼結体は、いずれも誘電体磁器として充分に実用的な誘電体特性を示す。

各種誘電体素子、特に積層型素子の製造に際し

本発明の方法で製造した原料粉末を使用することにより、電極材料の選択の範囲が拡がり、それらを安価に製造することができる。

本発明は、鉛含有ペロブスカイト型複合酸化物からなる誘電体磁器製造用の低温焼結性原料粉末の製造方法およびその結果として安価な誘電体素子を提供するものであり、その産業的意義は極めて大である。

特許出願人 科学技術庁無機材質研究所
(430) 日本曹達株式会社
代理人 (6286) 伊藤晴之
(7125) 横山吉典